



中华人民共和国国家标准

GB/T 17414.1~17414.2—1998

铍矿石化学分析方法

Methods for chemical analysis
of beryllium ores

1998-06-17 发布

1999-01-01 实施

国家质量技术监督局 发布

GB/T 17414.1~17414.2—1998

目 次

GB/T 17414.1—1998	铍矿石化学分析方法	埃利罗菁 R 光度法测定铍量	1
GB/T 17414.2—1998	铍矿石化学分析方法	催化极谱法测定铍量	6

前 言

目前国内稀有、稀土元素矿石分析方法标准很不完整。近年来,地质矿产部实验系统对稀有、稀土元素的测试,做了大量工作,积累了极其丰富的经验,不少方法的质量水平已达到标准要求。

本标准在现有分析方法中,按准确、先进、简便、实用原则筛选制订。

本标准的附录 A 是标准的附录。

本标准由中华人民共和国地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部沈阳综合岩矿测试中心技术归口。

本标准起草单位:地矿部沈阳综合岩矿测试中心。

本标准主要起草人:赵家仁。

中华人民共和国国家标准

铍矿石化学分析方法 埃利罗菁 R 光度法测定铍量

GB/T 17414.1—1998

Method for chemical analysis of beryllium ores
—— Determination of beryllium content
—— Eriochrome cyanine R photometric method

1 范围

本标准规定了铍矿石中铍含量的测定方法。

本标准适用于铍矿石,也适用于锂、铷、铯矿石和钽、铌矿石中低含量铍的测定。测定范围: $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ 氧化铍。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成的本标准的条文。在标准出版时,所示版本均为有效,所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 1.4—88 标准化工作导则 化学分析方法标准的编写规定

GB/T 14505—93 岩石和矿石化学分析方法总则及一般规定

3 方法提要

试料以氢氟酸-硫酸分解,不溶残渣以焦硫酸钾熔融,盐酸提取,用 EDTA、三乙醇胺掩蔽铝、铁。调节 pH 为 5.7 左右,溴化十六烷基三甲铵(CTMAB),埃利罗菁 R 与铍形成蓝紫色络合物进行比色测定。如入酒石酸可加速显色,溶液颜色至少可稳定 20 h 以上。

氟和铜对测定有影响,采用硫酸蒸发冒烟除氟,在三乙醇胺、酒石酸、EDTA 混合掩蔽剂存在下,100 μg 铜无影响,>100 μg 铜可在 pH 为 4.5~5 的溶液中,用乙酰丙酮、乙酸丁酯萃取分离。

4 试剂

- 4.1 焦硫酸钾。
- 4.2 酒石酸钾钠。
- 4.3 EDTA。
- 4.4 三乙醇胺。
- 4.5 乙酸丁酯。
- 4.6 氢氟酸($\rho 1.13 \text{ g/mL}$)。
- 4.7 硫酸(1+1)。
- 4.8 盐酸(1+1)。
- 4.9 盐酸 $\varphi(\text{HCl})=8\%$ 。
- 4.10 硝酸(1+1)。
- 4.11 EDTA 溶液 $\rho(\text{EDTA})=100 \text{ g/L}$ 。

国家质量技术监督局 1998-06-17 批准

1999-01-01 实施

- 4.12 乙酰丙酮溶液 $\varphi(\text{CH}_3\text{COCN}_2\text{COCH}_3)=20\%$ 。
- 4.13 氢氧化钠溶液 $\rho(\text{NaOH})=80\text{ g/L}$ 。
- 4.14 氢氧化钠溶液 $\rho(\text{NaOH})=200\text{ g/L}$ 。
- 4.15 混合掩蔽剂 称取 5 g EDTA(4.3), 5 g 酒石酸钾钠(4.2)于烧杯中, 加入 30 mL 三乙醇胺(4.4), 加水 70 mL 搅拌溶解。
- 4.16 埃利罗菁 R 溶液 $\rho(\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Na}_3\text{O}_9\text{S})=0.5\text{ g/L}$ 水溶液(现用现配)。
- 4.17 溴化十六烷基三甲铵溶液(CTMAB) 0.01 mol/L 。3.64 g CTMAB 溶解在 100 mL 乙醇中, 加水至 1 000 mL。
- 4.18 六次甲基四胺溶液 $\rho[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]=200\text{ g/L}$ 。
- 4.19 铍标准溶液
- 4.19.1 称取 3.541 0 g 硫酸铍($\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)于烧杯中, 加 30 mL 水, 2 mL 硫酸(4.7), 加热溶解, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 此溶液 1 mL 含 500 μg 氧化铍。
- 4.19.2 移取 2.00 mL 铍标准溶液(4.19.1)于 500 mL 容量瓶中, 加 50 mL 硫酸(4.7), 用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液 1 mL 含 2 μg 氧化铍。
- 4.20 甲基红指示剂 $\rho(\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2)=1\text{ g/L}$ 。

5 仪器

分光光度计。

6 分析步骤

6.1 试料

试样粒度应小于 74 μm , 并于 105℃ 预干燥 2~4 h, 置于干燥器中, 冷却至室温。

按表 1 称取试样:

表 1 称取试样量

氧化铍含量($\times 10^{-2}$)	试料, g
<0.005	1.000 0 $\pm$ 0.001 0
>0.005~0.01	0.500 0 $\pm$ 0.000 5
>0.01~0.05	0.200 0 $\pm$ 0.000 3
>0.05~1	0.100 0 $\pm$ 0.000 3

6.2 空白试验

随同试料做不少于 2 份空白试验, 所用试剂须取自同一瓶试剂。

6.3 校正试验

随同试料进行同类型标准试样的分析。

6.4 测定

6.4.1 将试料(6.1)置于铂坩埚中, 加几滴水润湿试样, 加 1 mL 硫酸(4.7), 5 mL 氢氟酸(4.6), 置控温板上蒸发至近干, 再加 5 mL 氢氟酸(4.6), 继续蒸发至三氧化硫白烟冒尽。冷却后加入(2~3)克焦硫酸钾(4.1), 在 700℃ 高温炉或喷灯上熔融 15 min, 冷却。

6.4.2 向铂坩埚中加入 5 mL 盐酸(4.8), 置电热板上加热提取。移入 100 mL 烧杯中, 用水洗净坩埚, 盖上表皿, 煮沸 5 min, 充分溶解熔融物。取下冷却。

6.4.3 将溶液移入(50~100) mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。(≤0.1%BeO: 50 mL 容量瓶, >0.1%BeO: 100 mL 容量瓶)。

6.4.4 吸取(1.00~10.00) mL 试液(6.4.3)于 50 mL 容量瓶中,加 5 mL 混合掩蔽剂(4.15),加水至 20 mL 左右,加 1 滴甲基红指示剂(4.20),滴加盐酸(4.8)至呈红色,用氢氧化钠溶液(4.13)调到刚呈黄色,加 2.0 mL 盐酸(4.9),5.0 mL 埃利罗菁 R 溶液(4.16),摇匀。加入 2.0 mL CTMAB 溶液(4.17),5.0 mL 六次甲基四胺溶液(4.18),用水稀至刻度,摇匀。放置 90 min。

6.4.5 于分光光度计上,以试剂空白作参比,用 1 cm 比色杯,在 590 nm 处测量吸光度,从工作曲线上查得相应的氧化铍量 μg 。

6.5 工作曲线的绘制

移取 0.0, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 mL 铍标准溶液(4.19.2)于 50 mL 容量瓶中,按分析步骤 6.4.4~6.4.5 进行,以氧化铍量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

7 分析结果的计算

按下式计算氧化铍含量:

$$w(\text{BeO})(\%) = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^{-6} \times V}{m \times V_1} \times 100$$

式中: m_1 ——从工作曲线上查得试料溶液的氧化铍量, μg ;

m_0 ——从工作曲线上查得空白试验(6.2)的氧化铍量, μg ;

V_1 ——分取试料溶液体积, mL;

V ——试料溶液总体积, mL;

m ——试料量, g。

8 精密度

表 2 精密度

单位: $\times 10^{-6}$

含量范围	重复性 r	再现性 R
49.9~836.0	$r=0.2967 m^{0.77}$	$R=8.848+0.148 m$

本精密度数据是在 1995~1996 年,由六个实验室对六个水平的试样所作的试验中确定的。

附 录 A
(标准的附录)
标准的有关说明

A1 含铜量 $>0.2\times 10^{-2}$ 的样品,将试液移入 125 mL 分液漏斗中,加 20 mL EDTA 溶液(4.11),10 mL 乙酰丙酮溶液(4.12),3 滴甲基红指示剂(4.20),用氢氧化钠溶液(4.14)和盐酸(4.8)调节至溶液刚变黄色,加 20 mL 乙酸丁酯(4.5),振荡 2 min。弃去水相,继用 20 mL 水洗有机相一次,加入 20 mL 盐酸(4.8),振荡 2 min 反萃取铍,将反萃取液放入 100 mL 烧杯中,低温蒸发至(2~3) mL,(蒸至小体积时可加 2 滴硝酸(4.10)破坏指示剂)。加 10 mL 水,加热提取,冷却。

A2 铍矿石中铍含量在 0.01×10^{-2} 以上的,一般可不经萃取分离铜直接进行显色测定。反萃取后的盐酸溶液不能蒸干,否则结果偏低。

前 言

近年来,地质矿产部实验系统对稀有、稀土元素的测试,做了大量工作,积累了极其丰富的经验,不少方法的质量水平已达到标准要求。

本标准在现有分析方法中,按准确、先进、简便、实用原则筛选制订。

本标准由中华人民共和国地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部沈阳综合岩矿测试中心技术归口。

本标准起草单位:地矿部沈阳综合岩矿测试中心。

本标准主要起草人:李纹浪。

中华人民共和国国家标准

铍矿石化学分析方法 催化极谱法测定铍量

GB/T 17414.2—1998

Method for chemical analysis of beryllium ores
—Determination of beryllium content—
catalytic polarographic method

1 范围

本标准规定了铍矿石中铍含量的测定方法。

本标准适用于铍矿石,也适用于锂、铷、铯矿石和钽、铌矿石中低含量铍的测定。测定范围: $1.0 \times 10^{-6} \sim 0.40 \times 10^{-2}$ 氧化铍。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成的本标准的条文。在标准出版时,所示版本均为有效,所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 1.4—88 标准化工作导则 化学分析方法标准编写规定

GB/T 14505—93 岩石和矿石化学分析方法总则及一般规定

3 方法提要

试料经氢氧化钠-过氧化钠熔融分解,水提取,盐酸酸化,蒸干使二氧化硅脱水,稀盐酸溶解盐类,定容,抽取部分溶液于氯化铵-氢氧化铵-EDTA-铍试剂Ⅲ底液中,在示波极谱仪上,于峰电位 -0.8 V 左右,进行导数极谱测定。氧化铍的浓度在 $(0.001 \sim 0.8)\text{ }\mu\text{g/mL}$ 范围内,波高与浓度呈线性关系。

4 试剂

4.1 氢氧化钠。

4.2 过氧化钠。

4.3 硫酸($\rho 1.84\text{ g/mL}$)。

4.4 硫酸(1+1)。

4.5 盐酸($\rho 1.19\text{ g/mL}$)。

4.6 盐酸(1+4)。

4.7 混合底液。

4.7.1 称取 120 g EDTA, 80 g NH_4Cl 溶于水中,加入 166 mL NH_4OH ,用水稀释至 1 000 mL。

4.7.2 铍试剂Ⅲ溶液 $\rho(\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2)=0.12\text{ g/L}$ 。避光保存。

4.7.3 将 200 mL 混合溶液(4.7.1)和 100 mL 铍试剂Ⅲ溶液(4.7.2)混合,摇匀,用时配制。

4.8 氧化铍标准溶液

4.8.1 称取 0.025 0 g 经 500℃灼烧过的氧化铍(光谱纯),置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硫酸(4.4),加热,待全部溶解后,移入 250 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 含 0.1 mg 氧

国家质量技术监督局 1998-06-17 批准

1999-01-01 实施

化铍。

4.8.2 移取 10.00 mL 氧化铍标准溶液(4.8.1),置于 1 000 mL 容量瓶中,滴加 1.0 mL 硫酸(4.4),用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 含 1 μ g 氧化铍。

5 仪器

示波极谱仪,三电极系统。

6 分析步骤

6.1 试料

试样粒度应小于 74 μ m,并于 105℃ 预干燥 2~4 h,置于干燥器中,冷却至室温。

称取 0.100 0 g 试料,精确至 0.000 3 g。

6.2 空白试验

随同试料进行不少于 2 份空白试验,所用试剂须取自同一瓶试剂。

6.3 校正试验

随同试料进行同类标准试样的分析。

6.4 测定

6.4.1 将试料(6.1)置于镍坩埚中,加入 1 g 氢氧化钠(4.1),在电炉上加热逐去水份后,加 1 g 过氧化钠(4.2),于 650℃ 高温炉中熔融至流体状,并保持 5 min,取出,冷却后,放入 150 mL 烧杯中,用水提取,煮沸 5 min,洗出坩埚,加入 15 mL 盐酸(4.5),于电热板上蒸发至干,继续加热脱水,取下冷却,加入 5 mL 或 10 mL 盐酸(4.6)溶解盐类,移入 50 mL 或 100 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。

注:样品分解时间不宜过长,否则带来大量镍对测定有影响。

6.4.2 吸取(1.00~5.00) mL 清液(6.4.1)于 20 mL 烧杯中(不足 5 mL 者用空白液补足至 5 mL 体积),加入 5 mL 混合底液(4.7),摇匀后,放置 1/2 h,于示波极谱仪上用导数部分进行测定,起始电位为 -0.65 V,从工作曲线上查得相应的氧化铍量。

注:

- 1) 0.5 mol/L NH_4Cl —0.8 mol/L NH_4OH —40 g/L EDTA 底液中,铍试剂 III 本身在 -0.6 V 左右有一清晰的极谱波,其峰电流随铍含量的增加而降低,不影响铍-铍试剂 III 络合物吸附波和浓度的定量关系。
- 2) 当铁、钛、钼含量分别是铍量的 3 000 倍,300 倍,500 倍时才引起负干扰。
- 3) 室温低时,在加入混合底液摇匀后,放置时间需延长,最好置于 25~30℃ 恒温槽内保温半小时。

6.5 工作曲线的绘制

分取氧化铍标准溶液(4.8.2)0,0.10,0.20,0.50,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00,6.00 mL 于 20 mL 烧杯中,低温蒸干,加入 5 mL 试料空白溶液(6.2),加 5 mL 混合底液(4.7),以下按(6.4.2)分析步骤进行测定,以氧化铍量为横坐标,峰电流为纵坐标,绘制工作曲线。

7 分析结果的计算

(1)按下式计算氧化铍的含量:

$$w(\text{BeO})(\%) = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^{-6} \times V}{m \times V_1} \times 100$$

式中: m_1 ——从工作曲线上查得试料溶液的氧化铍量, μ g;

m_0 ——从工作曲线上查得空白试验(6.2)的氧化铍量, μ g;

V_1 ——分取试料溶液体积, mL;

V ——试料溶液总体积, mL;

m ——试料量, g。

8 精密度

表 1 精密度

单位: $\times 10^{-6}$

含量范围	重复性 r	再现性 R
46.7~382.0	$r=0.150\ 4\ m^{0.93}$	$R=-0.527\ 0+0.232\ m$

本精密度数据是在 1995~1996 年,由五个实验室对六个水平的试样所做的试验中确定的。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准

铍矿石化学分析方法

GB/T 17414.1~17414.2—1998

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号

邮政编码:100045

电 话:68522112

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

版权专有 不得翻印

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 19 千字

1999年1月第一版 1999年1月第一次印刷

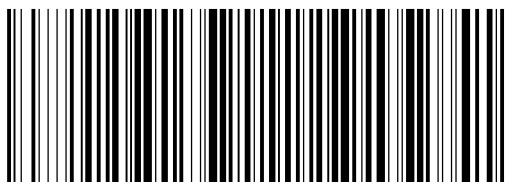
印数 1—500

*

书号: 155066·1-15415 定价 12.00 元

*

标 目 359—41



GB/T 17414.1—1998 H